

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## POLYBENZOXAZOLE AND ITS PRODUCTION

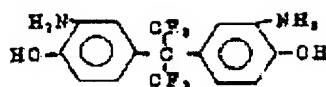
**Patent number:** JP62207332  
**Publication date:** 1987-09-11  
**Inventor:** IMAI YOSHIO; others: 02  
**Applicant:** CENTRAL GLASS CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C08G73/22  
**- european:**  
**Application number:** JP19860047424 19860306  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP62207332

**PURPOSE:** To obtain polybenzoxazole excellent in moldability, etc., by reacting 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)

hexafluoropropane with an aromatic dicarboxylic acid in polyphosphoric acid.

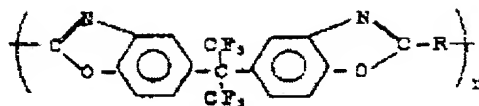
**CONSTITUTION:** 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane of formula I is reacted with a dicarboxylic acid (e.g., terephthalic acid) of formula II (wherein R is a bivalent aromatic group) in polyphosphoric acid. In this way, the purpose polybenzoxazole of formula III (wherein R is a bivalent aromatic group and n is 1-200) is obtained. This polymer is soluble in an organic solvent and can be easily molded. A polymer of formula III can also be produced by performing the reaction by replacing the dicarboxylic acid of formula II by its dihalide or diester and ring-closing the obtained polyamide of formula IV by dehydration.



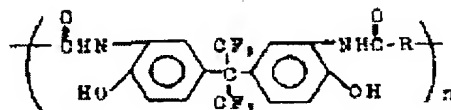
I



II



III



IV

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 73/22

識別記号

NTR

庁内整理番号

2102-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月11日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全5頁)

⑬ 発明の名称 ポリベンズオキサゾール及びその製造方法

⑰ 特 願 昭61-47424

⑱ 出 願 昭61(1986)3月6日

⑲ 発 明 者 今 井 淑 夫 東京都大田区中馬込1-9-2-303

⑲ 発 明 者 柿 本 雅 明 横浜市中区池袋61-9-3-504

⑲ 発 明 者 丸 山 裕 川崎市中区下小田中464

⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 宇部市大字沖宇部5253番地

⑲ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

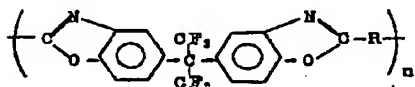
明 細 書

1. 発明の名称

ポリベンズオキサゾール及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

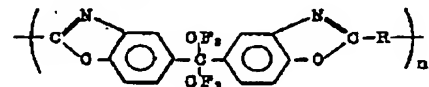
(1) 一般式



(式中、Rは2価の芳香族基を示す。nは1~200の整数を示す)

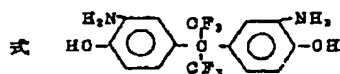
で表わされるポリベンズオキサゾール。

(2) 一般式



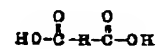
(式中、Rは2価の芳香族基、nは1~200の整数を示す)

で表わされるポリベンズオキサゾールを製造するに当り、



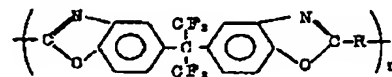
で示される2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、

一般式



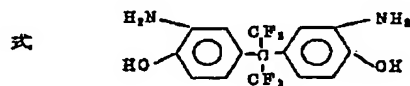
(式中、Rは2価の芳香族基を示す。)で表わされるジカルボン酸とを、ポリリン酸中で反応させることを特徴とするポリベンズオキサゾールの製造方法。

(3) 一般式

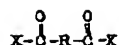


(式中、Rは2価の芳香族基、nは1~200の整数を示す)

で表わされるポリベンズオキサゾールを製造するに当り、



一般式



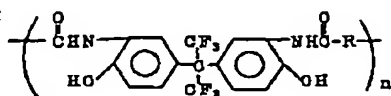
(式中、Rは2価の芳香族基、Xはハロゲンを示す)で表わされるジカルボン酸ジヘライド、もしくは、

一般式



(式中、Rは2価の芳香族基、R'はアルキル基又はフェニル基を示す。)で表わされるジカルボン酸ジエステルのいずれかとを反応させて、

一般式



(式中、Rは2価の芳香族基、nは1~200の整数を示す)で表わされるポリアミドを得、しかる後に当該ポリアミドを脱水環化反応させることを特

する評価が極めて重要な位置を占めており、たとえそのものが本質的に優れた性質を持つていても、成型性が悪いと、製品を経済的に製造することができないばかりでなく、その特性を十分に発揮することができない。

成型性は軟化温度(又は熔融温度)と、溶解性の二つの性質に係る問題である。すなわち、軟化温度や熔融温度が高いと、射出成型法によつて製品を作る際に高い金型温度が必要となり、コストが高くなる。又、高温での射出成型はポリマーの熱分解を促し、製品の品質を悪くする。溶液から紡糸やフィルム成型を行なう際には、取扱いが容易で安価な溶媒にポリマーが易溶でなければならない。一部の公知の芳香族ポリアミドのように、強い鉱酸にしか溶解しない場合は、溶媒の腐食性が強いので装置が極めて高価となり、又、技術的にも難しいことが知られている。

従来知られているポリベンズオキサゾールは熱分解開始温度が400℃以上と優れた熱安定性

を有するポリベンズオキサゾールの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なポリベンズオキサゾール及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、芳香族ポリベンズオキサゾールは、引張り強度、曲げ強度、衝撃強さなどの機械的性質、熱変形温度や熱分解などの熱的性質、耐マーク、誘電損失などの電気的性質、耐炎性、寸法安定性などにおいて、優れた性質を有することが知られている。又、当該ポリベンズオキサゾール及びその製造方法は、例えば(今井、宇野、田岡、岩倉、Macromol Chem., 83, 167 (1965))、(特公昭42-19271号(1967))などによつて公知である。

しかしながら、これらのポリベンズオキサゾールは、成形性が悪いという欠点を持つており、そのために実用化が困難であつた。

一般にプラスチックにおいては、成型性に關

を持つにもかかわらず、実質的な軟化温度や熔融温度を400℃以下の温度にないために、射出成型のような熔融状態を伴ない成型ができず、又、適当な溶媒がないため溶液からの成型も不可能であつた。一般にポリマーの成型性を高めるためには、嵩高い置換基を導入したり、他成分との共重合によつて分子の構造を乱す事がよく行なわれるが、このような方法では、しばしば得られたポリマーの耐熱性等の特性が損なわれてしまう。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記、公知のポリベンズオキサゾールの欠点を克服し、しかもその優れた性質を維持するような新しいポリマーの開発に努力した結果、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキソフェニル)ヘキサフルオロプロパンを成分に持つポリベンズオキサゾールが、有機溶媒に可溶であることを見出し、本発明を完成した。

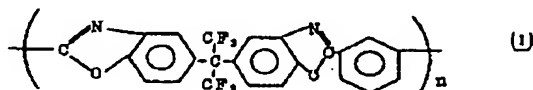
すなわち、本発明は、



ヘキサフルオロプロパンと、一般式(III)で表わされる芳香族ジカルボン酸との反応においては、数十分から数時間、10~250℃で反応をおこなうものである。

第2の製造法において、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、一般式(III)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジハライドとの反応では、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒中で-10~50℃の範囲で反応させる。また、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと一般式(IV)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルとの反応は50~300℃の範囲が好ましい。また、当該ポリアミドから、脱水環化反応させる方法は、脱水剤の存在下、もしくは非存在下で100~500℃に加熱することによつて行なわれる。ポリリン酸などの脱水剤の存在下では、より低温で反応させることができる。また、減圧下で加熱す

ポリベンズオキサゾール(式1)であることを確認した。



生成物は、硫酸中、50℃での固有粘度が $\eta_{inh} = 0.05$  dL/gであつた。熱天秤により耐熱性の評価をした所、空気中での分解開始温度が約420℃、10%重量減少温度は550℃であつた。このポリマーは0-クロロフェノールに可溶であつた。

#### (実施例-2)

還流冷却器と窒素ガス導入口を備えた容器100mlの三つ口フラスコに、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン1.83g、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸1.29g、116%ポリリン酸60gを採り、窒素ガス雰囲気中、200℃で4時間、撹拌しながら反応させた。反応終了後の処理は(実施例-1)と同様に行なつた。生成ポリマーの

る方法によつても反応温度を低くすることができ。

以下、実施例によつて本発明をより詳しく説明するが、これに限定されるものではない。

#### 実施例-1)

還流冷却器と窒素ガス導入口を備えた容量100mlの三つ口フラスコに、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン1.83g、イソフタル酸0.83g、116%ポリリン酸60gを採り、窒素ガス雰囲気中で、200℃で4時間撹拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を多量の水中に投入し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを稀炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、乾燥した。

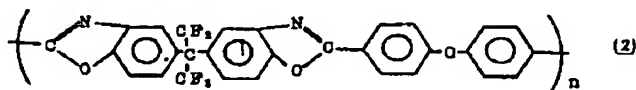
生成ポリマーの赤外線吸光分析を行ない $1620\text{cm}^{-1}$ のオキサゾールの吸収を確認した。又、元素分析の結果は次のとおりであり、

理論値(%)			実測値(%)		
C	H	N	C	H	N
60.01	2.19	6.08	59.78	2.20	6.15

赤外線吸光分析の結果 $1620\text{cm}^{-1}$ のオキサゾールの吸収を確認した。また、元素分析の結果は次のとおりであり、

理論値(%)			実測値(%)		
C	H	N	C	H	N
63.05	2.55	8.69	62.88	2.56	8.96

式(2)で表わされるポリベンズオキサゾールであることを確認した。



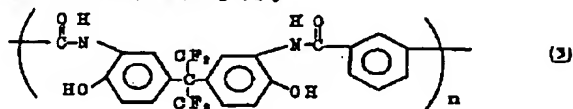
生成物の固有粘度は、硫酸中50℃で $\eta_{inh} = 0.08$  dL/gであつた。熱天秤により耐熱性を評価した所、空気中での分解開始温度が約420℃、10%重量減少温度は555℃であつた。このポリマーは、0-クロロフェノール、ピリジン、N-メチル-2-ピロリドンに可溶であつた。

#### (実施例-3)

窒素ガス導入口を備えた容量50mlの三つ口フラスコに、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒド

ロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン0.915gを採り、ジメチルアセトアミド3mlに溶解する。この溶液をドライアイス-アセトン浴で凍結し、そこにイソフタル酸クロリド0.508gを添加する。次に氷冷浴に切替え、ゆつくり攪拌すると、溶液が徐々に融けてくる。そのまま窒素ガス雰囲気中で5時間攪拌を続け、ポリアミドを得た。

生成物の赤外線吸光分析により $1650\text{ cm}^{-1}$ 、 $1600\text{ cm}^{-1}$ のアミドの吸収を確認した。又、元素分析の結果と合わせて、式(2)で表わされるポリアミドであることを確認した。



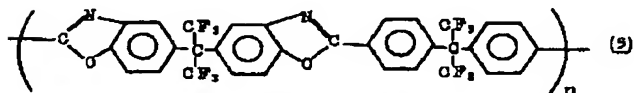
生成物の固有粘度は硫酸中、30℃で $\eta_{inh} = 0.08\text{ dl/g}$ であつた。このポリマーはジメチルホルムアミド、ピリジン、1-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、メチルアルコール、アセトンに可溶であつた。

~~特例~~

このポリアミドをガラス管に入れ、1mmHg以下に減圧しながら250℃で30時間加熱反応を行ない、加熱処理後のポリマーの赤外線吸光分析の結果、 $1620\text{ cm}^{-1}$ のオキサゾールの吸収を確認した。また、元素分析の結果は次のとおりであり、

理論値(%)			実測値(%)		
C	H	N	C	H	N
55.99	2.06	4.66	55.70	2.04	4.98

式(3)で表わされるポリベンズオキサゾールであることを確認した。



熱天秤により、得られたポリベンズオキサゾールの耐熱性を評価した所、空気中での分解開始温度が約415℃、10%重量減少温度は520℃であつた。このポリマーは、0-クロロフェノール、ピリジン、1-メチル-2-ピロリドン、

このポリアミドをガラス管に入れ、1mmHg以下に減圧しながら250℃で20時間加熱した。加熱処理後のポリマーを、赤外線吸光分析の結果、 $1620\text{ cm}^{-1}$ のオキサゾールの吸収を確認した。また、元素分析した結果は次のとおりであり、

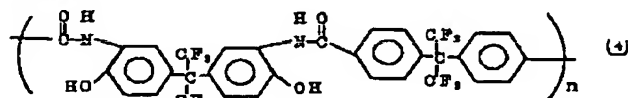
理論値(%)                      実測値(%)

C	H	N	C	H	N
60.01	2.19	6.08	60.13	2.26	6.31

式(4)で表わされるポリベンズオキサゾールと同じであることを確認した。

(実施例-4)

(実施例-3)と同じ方法で、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパンと、2,2-ビス(4-クロロカルボニルフエニル)ヘキサフルオロプロパンを反応させ、式(4)で表わされるポリアミドを得た。



ジメチルスルホキシドに可溶であつた。

(発明の効果)

本発明は一般式(I)で表わされるポリベンズオキサゾールおよびこのポリベンズオキサゾールの有利な製造方法を提供する。従来のポリベンズオキサゾールは有機溶媒に不溶で且つ不融であるため、成形が著しく困難であつたのに対し、本発明のポリベンズオキサゾールは有機溶媒に可溶で、成形が容易であり、しかも優れた耐熱性、機械的特性を有するので、工業材料としての価値が大きい。

特許出願人    セントラル硝子株式会社

代理人    弁理士 坂本 栄一



平成 4. 3. 16 発行

手続補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 4. 3. 16 発行

昭和 61 年特許願第 47424 号(特開昭  
62-207332 号, 昭和 62 年 9 月 11 日  
発行 公開特許公報 62-2074 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

平成 3 年 1 1 月 27 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 47424 号

2. 発明の名称

ポリベンズオキサゾール及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ウイキニシ744944

住所 山口県宇部市大字中宇部5253番地

892

名称 (220) セントラル硝子株式会社

ワ タ シ ヲ

代表者 和 田 角 平

4. 代理人

住所 東京都杉並区堀ノ内1丁目8番3-607号

郵便番号 166 電話 03 (3311) 0665

氏名 (7098) 弁理士 坂 本 栄 一



5. 補正命令の日付

自発

1. 2 (用印)



6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

①明細書の第10頁第19行~20行の「……2. 2'-ビス

(3-アミノノ……」なる記載を「……2. 2'-ビス (3-  
アミノノ……」と補正する。

②明細書の第11頁第5行~6行の「……2. 2'-ビス (3

-アミノノ……」なる記載を「……2. 2'-ビス (3-アミ  
ノノ……」と補正する。

③明細書の第11頁第12行の「2. 2'-ビス (3-アミノ

ノ……」なる記載を「2. 2'-ビス (3-アミノノ……」と  
補正する。

④明細書の第12頁第7行~8行の「……2. 2'-ビス (3

-アミノノ……」なる記載を「……2. 2'-ビス (3-アミ  
ノノ……」と補正する。

⑤明細書の第13頁第15行の「……-4-ヒドロキシフェニ

ル) ……」なる記載を「……-4-ヒドロキシフェニル) ……」

…」と補正する。

⑥明細書の第18頁第1行の「ジメチルアセトアミド……」

なる記載を「ジメチルアセトアミド……」と補正する。